

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND

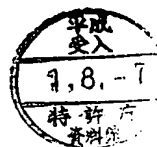


DEUTSCHES  
PATENTAMT

# Offenlegungsschrift ⑪ DE 3837208 A1

②1 Akt nz ichen: P 38 37 208.8  
②2 Anmeldetag: 2. 11. 88  
④3 Offenlegungstag: 24. 5. 89

⑤1 Int. Cl. 4:  
**C 07 C 43/215**  
C 07 C 15/58  
C 09 K 19/18  
C 09 K 19/30  
C 09 K 19/34  
G 02 F 1/13  
G 09 F 9/35



DE 3837208 A1

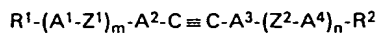
③0 Innere Priorität: ③2 ③3 ③1  
11.11.87 DE 37 38 288.8

⑦1 Anmelder:  
Merck Patent GmbH, 6100 Darmstadt, DE

⑦2 Erfinder:  
Reiffenrath, Volker, 6101 Roßdorf, DE; Krause,  
Joachim, Dr., 6110 Dieburg, DE; Weber, Georg, 6106  
Erzhausen, DE

## ⑤4 Naphthylacetylene

Naphthylacetylene der Formel I

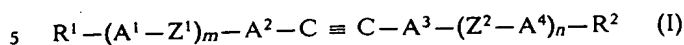


worin R<sup>1</sup>, A<sup>1</sup>, Z<sup>1</sup>, m, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, Z<sup>2</sup>, A<sup>4</sup>, n und R<sup>2</sup> die in Anspruch 1  
gegebene Bedeutung haben, eignen sich als Komponenten  
flüssigkristalliner Phasen.

DE 3837208 A1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Naphthylacetylene der Formel I



worin

$R^1$  und  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander eine Alkylgruppe oder Polyfluoralkylgruppe mit bis zu 15 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen bzw.  $CF_2$ -Gruppen durch  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-O-COO-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-C \equiv C-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-CH$  Halogen- und/oder  $-CHCN-$  ersetzt sein können, wobei zwei Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind, einer der Reste  $R^1$  und  $R^2$  auch H, Halogen, CN oder NCS,

$A^1$  und  $A^4$  jeweils unabhängig voneinander einen

a) 2,6-Naphthylenrest,

b) 1,2,3,4-Tetrahydro-2,6-naphthylenrest,

c) 1,4-Phenylenrest, worin auch eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

d) 1,4-Cyclohexylenrest; worin auch eine oder zwei nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $-O-$  und/oder  $-S-$  ersetzt sein können,

e) Rest aus der Gruppe 1,4-Cyclohexenylen, 1,4-Cyclohexadienylen, 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylen, wobei diese Reste a)–e) ein- oder mehrfach durch Halogen, Cyan und/oder  $CH_3$  substituiert sein können,

$Z^1$  und  $Z^2$  jeweils unabhängig voneinander  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CH_2O-$ ,  $-OCH_2-$ ,  $-CH_2CH_2-$ ,  $-C \equiv C-$  oder eine Einfachbindung

$m$  und  $n$  jeweils unabhängig voneinander 0 oder 1, und

$A^2$  und  $A^3$  jeweils unabhängig voneinander einen

a) 2,6-Naphthylenrest,

b) 1,2,3,4-Tetrahydro-2,6-naphthylenrest,

c) 1,4-Phenylenrest, worin auch eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

d) 1,4-Cyclohexylenrest,

e) Rest aus der Gruppe 1,4-Cyclohexenylen, 1,4-Cyclohexadienylen, 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylen, wobei diese Reste a)–e) ein- oder mehrfach durch Halogen, Cyan und/oder  $CH_3$  substituiert sein können, mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$  oder  $A^4$  2,6-Naphthylen oder 1,2,3,4-Tetrahydro-2,6-naphthylen bedeutet.

Der Einfachheit halber bedeuten im folgenden Phe eine unsubstituierte oder ein- oder mehrfach durch Halogen, Cyan und/oder  $CH_3$  substituierte 1,4-Phenylengruppe, Nap eine 2,6-Naphthylengruppe, Tet eine 1,2,3,4-Tetrahydro-2,6-naphthylengruppe, Cyc eine 1,4-Cyclohexylengruppe, Che eine 1,4-Cyclohexenylengruppe, Cha eine 1,4-Cyclohexadienylgruppe, Dio eine 1,3-Dioxan-2,5-diylgruppe, Dit eine 1,3-Dithian-2,5-diylgruppe, Pyd eine Pyridin-2,5-diylgruppe, Pyr eine Pyrimidin-2,5-diylgruppe und Bco eine Bicyclo(2,2,2)octylengruppe.

Die Verbindungen der Formel I können als Komponenten flüssigkristalliner Phasen verwendet werden, insbesondere für Displays, die auf dem Prinzip der verdrehten Zelle, dem Guest-Host-Effekt, dem Effekt der Deformation aufgerichteter Phasen oder dem Effekt der dynamischen Streuung beruhen.

Verbindungen der Formel I sind vorzugsweise auch geeignet für die Verwendung als Komponenten in flüssigkristallinen Phasen für Displays, die auf dem ECB-Effekt beruhen.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue stabile flüssigkristalline oder mesogene Verbindungen aufzufinden, die als Komponenten flüssigkristalliner Phasen geeignet sind. Diese Aufgabe wurde durch die Bereitstellung der Verbindungen der Formel I gelöst.

Es wurde gefunden, daß die Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Phasen vorzüglich geeignet sind. Insbesondere sind mit ihrer Hilfe stabile flüssigkristalline Phasen mit relativ großer optischer Anisotropie herstellbar. Daher sind die Substanzen der Formel I auch für die Verwendung in Mischungen für ECB-Effekte geeignet.

Der ECB-Effekt (electrically controlled birefringence) oder auch DAP-Effekt (Deformation aufgerichteter Phasen) wurde erstmals 1971 beschrieben (M. F. Schieckel und K. Fahrenschon, "Deformation of nematic liquid crystals with vertical orientation in electrical fields", Appl. Phys. Lett. 19 (1971), 3912). Es folgten Arbeiten von J. F. Kahn (Appl. Phys. Lett. 20 (1972), 1193) und G. Labrunie und J. Robert (J. Appl. Phys. 44 (1973), 4869).

Die Arbeiten von J. Robert und F. Clerc (SID 80 Digest Techn. Papers (1980), 30), J. Duchene (Displays 7 (1986), 3) und H. Schad (SID 82 Digest Techn. Papers (1982), 244) haben gezeigt, daß flüssigkristalline Phasen hohe Werte für das Verhältnis der elastischen Konstanten  $K_3/K_1$ , hohe Werte für die optische Anisotropie  $\Delta n$  und negative Werte für die dielektrische Anisotropie  $\Delta \epsilon$  aufweisen müssen, um für hochinformativ Anzeigeelemente basierend auf dem ECB-Effekt eingesetzt werden zu können.

Auf dem ECB-Effekt basierende elektrooptische Anzeigeelemente weisen eine homöotrope Randoorientierung auf, d. h. die flüssigkristalline Phase hat eine negative dielektrische Anisotropie.

Überraschend zeigte sich, daß der Zusatz von Verbindungen der Formel I flüssigkristalline Phasen liefert, die die oben genannten Kriterien hervorragend erfüllen.

Mit der Bereitstellung der Verbindungen der Formel I wird außerdem ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung nematischer Gemische eignen, erheblich verbreitert.

Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Phasen

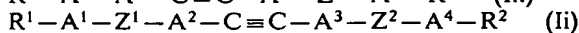
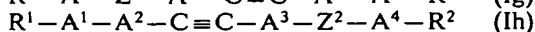
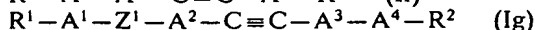
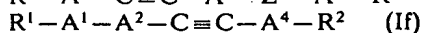
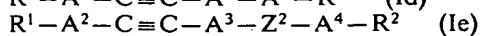
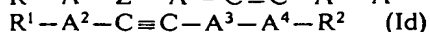
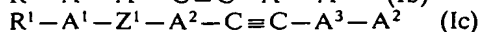
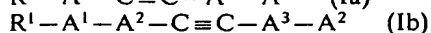
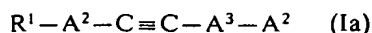
zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu optimieren. Die Verbindungen der Formel I eignen sich ferner als Zwischenprodukte zur Herstellung anderer Substanzen, die sich als Bestandteile flüssigkristalliner Phasen verwenden lassen.

Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie sehr stabil.

Gegenstand der Erfindung sind somit die Verbindungen der Formel I sowie die Verwendung dieser Verbindungen als Komponenten flüssigkristalliner Phasen. Weiterhin sind Gegenstand der Erfindung flüssigkristalline Phasen mit einem Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel I sowie Flüssigkristallanzeigeelemente, die derartige Phasen enthalten.

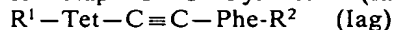
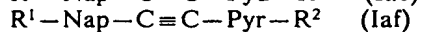
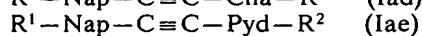
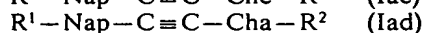
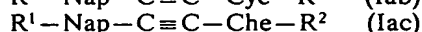
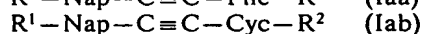
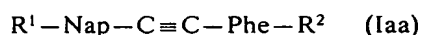
Vor- und nachstehend haben  $R^1$ ,  $A^1$ ,  $Z^1$ ,  $m$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $Z^2$ ,  $A^4$ ,  $n$  und  $R^2$  die angegebene Bedeutung, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist.

Die Verbindungen der Formel I umfassen dementsprechend Verbindungen der Teilformeln Ia (mit zwei Ringsystemen), Ib bis Ie (mit drei Ringsystemen) und If bis Ii (mit vier Ringsystemen):



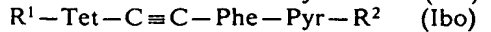
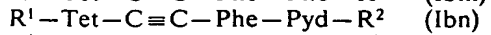
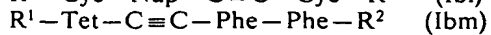
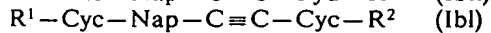
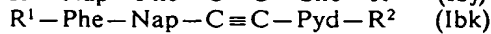
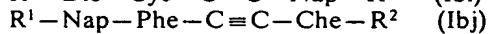
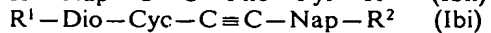
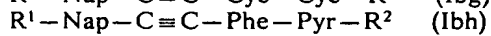
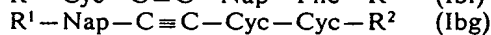
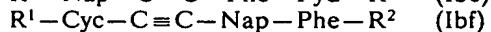
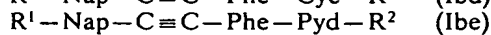
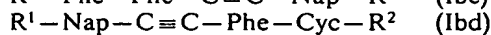
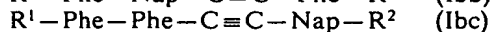
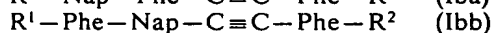
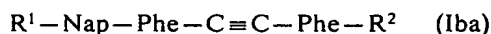
Darunter sind diejenigen der Formeln Ia, Ib bzw. Id und Ic bzw. Ie besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ia umfassen diejenigen der Teilformeln Iaa bis Iag:

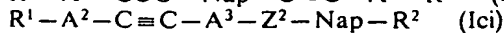
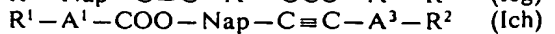
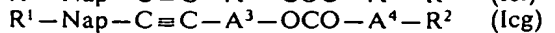
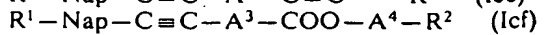
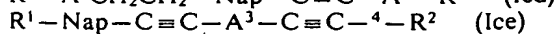
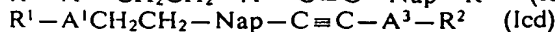
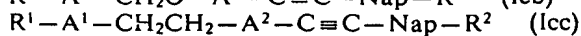
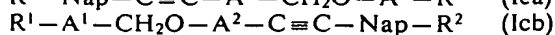
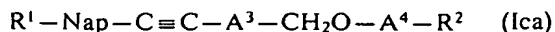


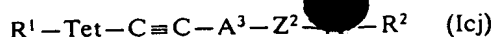
Darunter sind diejenigen der Formeln Iaa und Iab besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformeln Ib und Id umfassen diejenigen der Teilformeln Iba bis Ibc:

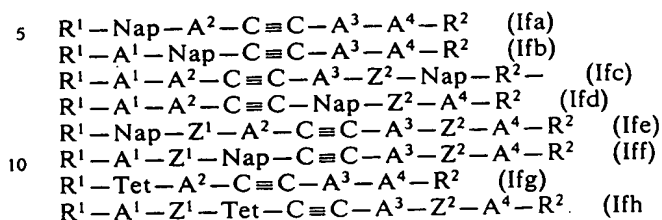


Die bevorzugten Verbindungen der Teilformeln Ic und Ie umfassen diejenigen der Teilformeln Ica bis Icj:





Die bevorzugten Verbindungen der Teilformeln If, Ig, Ih und Ii umfassen diejenigen der Teilformeln Ifa bis Ifh:



$R^1$  und  $R^2$  weisen in den vor- und nachstehenden Formeln vorzugsweise 2–10 C-Atome, insbesondere 3–7 C-Atome auf. In  $R^1$  und  $R^2$  können auch eine oder zwei  $\text{CH}_2$ - bzw.  $\text{CF}_2$ -Gruppen ersetzt sein. Vorzugsweise ist nur eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe ersetzt durch  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{C} \equiv \text{C}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}$ -Halogen- oder  $-\text{CHCN}-$ , insbesondere durch  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-$  oder  $-\text{C} \equiv \text{C}-$ .

In den vor- und nachstehenden Formeln bedeuten  $R^1$  und  $R^2$  vorzugsweise Alkyl, Alkoxy oder eine andere Oxalkylgruppe, ferner auch Alkylgruppen, in denen ein oder mehrere  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch eine Gruppierung ausgewählt aus der Gruppe  $-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CHO}-$ ,  $-\text{C} \equiv \text{C}-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}$ -Halogen- und  $-\text{CHCN}-$  oder auch durch eine Kombination von zwei geeigneten Gruppierungen ersetzt sein können, wobei zwei Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind.

Einer der Reste  $R^1$  und  $R^2$  bedeutet bevorzugt Halogen oder CN. Halogen bedeutet F, Cl oder Br, vorzugsweise F. Falls keiner der Reste  $R^1$  und  $R^2$  Halogen oder CN bedeutet, so haben  $R^1$  und  $R^2$  zusammen vorzugsweise 4–16 C-Atome, insbesondere 4–10 C-Atome.

$A^1$  und  $A^4$  stellen vorzugsweise Cyc, Phe oder Nap dar, ferner auch Pyd, Tet, Pyr oder Che.

$A^2$  und  $A^3$  bedeuten vorzugsweise Cyc, Phe oder insbesondere bevorzugt Nap. Ferner sind auch Pyd, Tet, Che oder Pyr bevorzugt.

Ferner sind Verbindungen der Formel I bevorzugt, in denen eine der Gruppen  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$  oder  $A^4$  2,6-Naphthylen bedeutet.

Weiterhin sind Verbindungen der Formel I bevorzugt, die eine substituierte 1,4-Phenylengruppe enthalten. Bevorzugt ist dabei eine Monosubstitution durch F, Cl oder CN, insbesondere durch Fluor.

$Z^1$  und  $Z^2$  bedeuten bevorzugt eine Einfachbindung oder eine  $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Gruppe. In zweiter Linie bevorzugt sind  $-\text{OCO}-$  bzw.  $-\text{COO}-$ Gruppen. Ferner bedeuten  $Z^1$  und  $Z^2$  auch bevorzugt  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $-\text{OCH}_2-$  oder  $-\text{C} \equiv \text{C}-$ .

$m$  und  $n$  bedeuten jeweils unabhängig voneinander 0 oder 1, vorzugsweise 0.

$(m + n)$  ist 0, 1 oder 2, vorzugsweise 0 oder 1.

Falls  $R^1$  und/oder  $R^2$  Alkylreste bedeuten, in denen auch eine ("Alkoxy" bzw. "Oxaalkyl") oder zwei ("Alkoxyalkoxy" bzw. "Dioxaalkyl") nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch O-Atome ersetzt sein können, so können sie geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise sind sie geradkettig, haben 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeuten demnach bevorzugt Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy, Heptoxy, 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Methoxy, Octoxy, Nonoxy, Decoxy, Undecyloxy, Dodecyloxy, Tridecyloxy, Tetradecyloxy, Pentadecyloxy, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl, 1,3-Dioxabutyl (= Methoxymethoxy), 1,3-, 1,4- oder 2,4-Dioxapentyl, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 2,4-, 2,5- oder 3,5-Dioxaheptyl, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,5-, 3,6- oder 4,6-Dioxaheptyl.

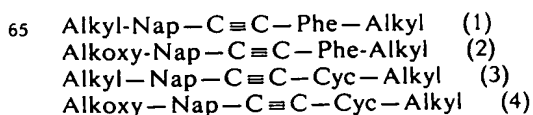
Verbindungen der Formel I mit verzweigten Flügelgruppen können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind.

Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste für  $R^1$  und/oder  $R^2$  sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, 2-Octyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 1-Methylheptoxy (= 2-Octyloxy), 2-Oxa-3-methylbutyl, 3-Oxa-4-methylpentyl, 4-Methylhexyl, 2-Nonyl, 2-Decyl, 2-Dodecyl, 6-Methyloctoxy, 6-Methyloctanoyloxy, 5-Methylheptyloxycarbonyl, 2-Methylbutyryloxy, 3-Methylvaleryloxy, 4-Methylhexanoyloxy, 2-Chlorpropionyloxy, 2-Chlor-3-methylbutyryloxy, 2-Chlor-4-methylvaleryloxy, 2-Chlor-3-methylvaleryloxy, 2-Methyl-3-oxapentyl, 2-Methyl-3-oxaheptyl.

Bei Verbindungen mit verzweigten Flügelgruppen umfaßt Formel I sowohl die optischen Antipoden als auch Racemate sowie deren Gemische.

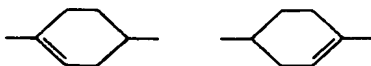
Unter den Verbindungen der Formel I und deren Unterformeln sind diejenigen bevorzugt, in denen mindestens einer der darin enthaltenen Reste eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat.

Besonders bevorzugte kleinere Gruppen von Verbindungen sind diejenigen der Formeln 1 bis 17:

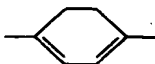


- Alkoxy-Nap-C $\equiv$ C-Pyr-Alkyl (5)  
 Alkyl-Nap-C $\equiv$ C-Pyr-Alkyl (6)  
 Alkoxy-Nap-C $\equiv$ C-Phe-Phe-Alkyl (7)  
 Alkoxy-Nap-C $\equiv$ C-Phe-Cyc-Alkyl (8)  
 Alkyl-Nap-C $\equiv$ C-Phe-Pyd-Alkoxy (9)  
 Alkoxy-Nap-C $\equiv$ C-Cyc-Cyc-Alkyl (10)  
 Alkyl-Phe-Nap-C $\equiv$ C-Phe-Alkoxy (11)  
 Alkoxy-Nap-C $\equiv$ C-Phe-OCH<sub>2</sub>-Phe-Alkyl (12)  
 Alkoxy-Nap-C $\equiv$ C-Cyc-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cyc-Alkyl (13)  
 Alkoxy-Nap-C $\equiv$ C-Phe-C $\equiv$ C-Alkyl (14)  
 Alkoxy-Nap-C $\equiv$ C-Phe-C $\equiv$ C-Phe-Alkyl (15)  
 Alkyl-Nap-C $\equiv$ C-Phe-OCO-Phe-Alkyl (16)  
 Alkyl-Tet-C $\equiv$ C-Phe-Alkoxy (17)

Die 1,2,3,4-Tetrahydro-2,6-naphthyl-Gruppe ist vorzugsweise in 6-Position mit der Acetylengruppe verbunden.  
 Die 1,4-Cyclohexenylen-Gruppe hat vorzugsweise folgende Strukturen:



Die 1,4-Cyclohexadienylen-Gruppe weist bevorzugt folgende Struktur auf:



Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden hergestellt, wie sie in der Literatur (z. B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Die Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch in situ gebildet werden, derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel I umsetzt.

So können die Verbindungen der Formel I hergestellt werden, indem man die entsprechenden Stilbene bromiert und anschließend einer Dehydrohalogenierung unterwirft. Dabei kann man an sich bekannte, hier nicht näher erwähnte Varianten dieser Umsetzung anwenden.

Die Stilbene können hergestellt werden durch Umsetzung eines 4-substituierten Benzaldehyds mit einem entsprechenden Phosphorylid nach Wittig oder durch Umsetzung von einem 4-substituierten Phenylethylen mit einem entsprechenden Brombenzolderivat nach Heck.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung der C-C-Dreifachbindung besteht darin, eine Verbindung, die sonst der Formel I entspricht, aber an Stelle der -C $\equiv$ -Bindung eine -CH<sub>2</sub>-CO-Gruppe enthält, entweder mit einem anorganischen Säurechlorid umzusetzen, und die dann entstandene Gruppe -CH<sub>2</sub>-OCl<sub>2</sub>- in Gegenwart einer Base zu dehydrohalogenieren, oder mit Semicarbazid und Selendioxyd umzusetzen und anschließend in Gegenwart von Methyllithium unter Erwärmen in die Dreifachbindung zu überführen.

Ferner besteht die Möglichkeit, ein entsprechendes Benzolderivat mit Hydrazin und anschließend mit HgO in das Ethinderivat umzuwandeln.

Verbindungen der Formel I können auch hergestellt werden über die Kopplung von Alkynyl-Zink-Verbindungen mit Arylhalogeniden analog dem von A. O. King, E. Negishi, F. J. Villani und A. Silveira in J. Org. Chem. 43 (1978) 358 beschriebenen Verfahren.

Verbindungen der Formel I können auch über die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung (Ann. 279, 319, 327, 332, 1894) hergestellt werden, bei der 1,1-Diaryl-2-halogenethylene umgelagert werden zu Diarylacetylenen in Gegenwart starker Basen.

Verbindungen der Formel I können weiterhin hergestellt werden aus 4-substituierten Phenyl- oder Cyclohexylacetylenen und Arylhalogeniden in Gegenwart eines Palladiumkatalysators, z. B. Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid, und Kupfer(I)-jodid (beschrieben in Synthesis (1980) 627 oder Tetrahedron Letters 27 (1986) 1171).

Verbindungen der Formel I sind weiterhin erhältlich indem man an ein entsprechendes Cyclohexenderivat eine Verbindung der Formel HX (Fluor-, Chlor-, Brom- oder Cyanwasserstoff) anlagert.

Diese Anlagerung gelingt z. B. in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, z. B. eines halogenierten Kohlenwasserstoffs wie CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder CHCl<sub>3</sub>, eine Nitrils wie Acetonitril oder eine Amids wie Dimethylformamid (DMF) bei Temperaturen zwischen -10° und +150° und Drucken zwischen 1 und 100 bar. Ein Zusatz von Katalysatoren kann günstig sein, z. B. kann eine HCN-Anlagerung durch Zusatz von Palladium-bis[2,3-O-isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis-(diphenylphosphino)-butan] katalysiert werden.

Ester der Formel I (-CO-O- oder -O-CO-Gruppe in R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> und/oder Z<sup>1</sup> und/oder Z<sup>2</sup> = -CO-O- oder -O-CO-) können auch durch Veresterung entsprechender Carbonsäuren (oder ihrer

reaktionsfähigen Derivate) mit Alkoholen bzw. Phenolen (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) erhalten werden. Die Veresterung von Säuren mit Alkoholen bzw. Phenolen kann auch mit DCC/DMAP (Dimethylaminopyridin) durchgeführt werden.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Carbonsäuren eignen sich insbesondere die Säurehalogenide, vor allem die Chloride und Bromide, ferner die Anhydride, z. B. auch gemischte Anhydride, Azide oder Ester, insbesondere Alkylester mit 1–4 C-Atomen in der Alkylgruppe.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Alkohole bzw. Phenole kommen insbesondere die entsprechenden Metallalkoholate bzw. Phenolate in Betracht. Darin ist das Metall vorzugsweise ein Alkalimetall wie Na oder K.

Die Veresterung wird vorteilhaft in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt. Gut geeignet sind insbesondere Ether wie Diethylether, Di-n-butylether, THF, Dioxan oder Anisol, Ketone wie Aceton, Butanon oder Cyclohexanon, Amide wie DMF oder Phosphorsäurehexamethyltriamid, Kohlenwasserstoff wie Benzol, Toluol oder Xylol, Halogenkohlenwasserstoffe wie Tetrachlorkohlenstoff oder Tetrachlorethylen und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan. Mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel können gleichzeitig vorteilhaft zum azeotropen Abdestillieren des bei der Veresterung gebildeten Wassers verwendet werden. Gelegentlich kann auch ein Überschuß einer organischen Base, z. B. Pyridin, Chinolin oder Triethylamin als Lösungsmittel für die Veresterung angewandt werden. Die Veresterung kann auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels, z. B. durch einfaches Erhitzen der Komponenten in Gegenwart von Natriumacetat, durchgeführt werden. Die Reaktionstemperatur liegt gewöhnlich zwischen  $-50^{\circ}$  und  $+250^{\circ}$ , vorzugsweise zwischen  $-20^{\circ}$  und  $+80^{\circ}$ . Bei diesen Temperaturen sind die Veresterungsreaktionen in der Regel nach 15 Minuten bis 48 Stunden beendet.

Im einzelnen hängen die Reaktionsbedingungen für die Veresterung weitgehend von der Natur der verwendeten Ausgangsstoffe ab. So wird eine freie Carbonsäure mit einem freien Alkohol oder Phenol in der Regel in Gegenwart einer starken Säure, beispielsweise einer Mineralsäure wie Salzsäure oder Schwefelsäure, umgesetzt. Eine bevorzugte Reaktionsweise ist die Umsetzung eines Säureanhydrids oder insbesondere eines Säurechlorids mit einem Alkohol, vorzugsweise in einem basischen Milieu, wobei als Basen insbesondere Alkalimetallhydroxide wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, Alkalimetallcarbonate bzw. -hydrogencarbonate wie Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat, Alkalimetallacetate wie Natrium- oder Kaliumacetat, Erdalkalimetallhydroxide wie Calciumhydroxid oder organische Basen wie Triethylamin, Pyridin, Lutidin, Kollidin oder Chinolin von Bedeutung sind. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Veresterung besteht darin, daß man den Alkohol bzw. das Phenol zunächst in das Natrium- oder Kaliumalkoholat bzw. -phenolat überführt, z. B. durch Behandlung mit ethanolischer Natron- oder Kalilauge, dieses isoliert und zusammen mit Natriumhydrogencarbonat oder Kaliumcarbonat unter Rühren in Aceton oder Diethylether suspendiert und diese Suspension mit einer Lösung des Säurechlorids oder Anhydrids in Diethylether, Aceton oder DMF versetzt, zweckmäßig bei Temperaturen zwischen etwa  $-25^{\circ}$  und  $+20^{\circ}$ .

Dioxanderivate bzw. Dithianderivate der Formel I (worin eine der Gruppen  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$  und/oder  $A^4$  eine 1,3-Dioxan-2,5-diyl-Gruppe bzw. 1,3-Dithian-2,5-diyl-Gruppe bedeutet) werden zweckmäßig durch Reaktion eines entsprechenden Aldehyds (oder eines seiner reaktionsfähigen Derivate) mit einem entsprechenden 1,3-Diol (oder einem seiner reaktionsfähigen Derivate) bzw. einem entsprechenden 1,3-Dithiol hergestellt, vorzugsweise in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels wie Benzol oder Toluol und/oder eines Katalysators, z. B. einer starken Säure wie Schwefelsäure, Benzol- oder p-Toluolsulfonsäure, bei Temperaturen zwischen etwa  $20^{\circ}$  und etwa  $150^{\circ}$ , vorzugsweise zwischen  $80^{\circ}$  und  $120^{\circ}$ . Als reaktionsfähige Derivate der Ausgangsstoffe eignen sich in erster Line Acetale.

Die genannten Aldehyde und 1,3-Diole bzw. 1,3-Dithiole sowie ihre reaktionsfähigen Derivate sind zum Teil bekannt, zum Teil können sie ohne Schwierigkeiten nach Standardverfahren der organischen Chemie aus literaturbekannten Verbindungen hergestellt werden. Beispielsweise sind die Aldehyde durch Oxydation entsprechender Alkohole oder durch Reduktion entsprechender Carbonsäuren oder ihrer Derivate, die Diole durch Reduktion entsprechenden Diester und die Dithiole durch Umsetzung entsprechender Dihalogenide mit NaSH erhältlich.

Zur Herstellung von Nitrilen der Formel I (worin  $R^1$  oder  $R^2$  CN bedeutet und/oder worin  $A^3$  und/oder  $A^1$  und/oder  $A^2$  und/oder  $A^4$  durch mindestens eine CN-Gruppe substituiert ist) können entsprechende Säureamide und/oder  $A^2$  und/oder  $A^4$  durch mindestens eine CN-Gruppe substituiert ist) können entsprechende Säureamide dehydratisiert werden. Die Amide sind z. B. aus entsprechenden Estern oder Säurehalogeniden durch Umsetzung mit Ammoniak erhältlich. Als wasserabspaltende Mittel eignen sich beispielsweise anorganische Säurechloride wie  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{COCl}_2$ , ferner  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{AlCl}_3$  (z. B. als Doppelverbindung mit NaCl), aromatische Sulfonsäuren und Sulfonsäurehalogenide. Man kann dabei in Gegenwart oder Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels bei Temperaturen zwischen etwa  $0^{\circ}$  und  $150^{\circ}$  arbeiten; als Lösungsmittel kommen z. B. Basen wie Pyridin oder Triethylamin, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol oder Amide wie DMF in Betracht.

Zur Herstellung der vorstehend genannten Nitrile der Formel I kann man auch entsprechende Säurehalogenide, vorzugsweise die Chloride, mit Sulfamid umsetzen, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Tetramethylensulfon bei Temperaturen zwischen etwa  $80^{\circ}$  und  $150^{\circ}$ , vorzugsweise bei  $120^{\circ}$ . Nach üblicher Aufarbeitung kann man direkt die Nitrile isolieren.

Ether der Formel I sind durch Veretherung entsprechender Phenole, erhältlich, wobei die Hydroxyverbindung zweckmäßig zunächst in ein entsprechendes Metallderivat, z. B. durch Behandeln mit NaH,  $\text{NaNH}_2$ , NaOH, KOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in das entsprechende Alkalimetallalkoholat oder Alkalimetallphenolat übergeführt wird. Dieses kann dann mit dem entsprechenden Alkylhalogenid, -sulfonat oder Dialkylsulfat umgesetzt werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Aceton, 1,2-Dimethoxyethan, DMF oder Dimethylsulfoxid oder auch einem Überschuß an wäßriger oder wäßrig-alkoholischer NaOH oder KOH bei Temperaturen zwischen etwa  $20^{\circ}$  und  $100^{\circ}$ .

Die Thioether werden nach an sich bekannten Methoden hergestellt, wie sie in der Literatur (z. B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Vorzugsweise werden die Thioether durch Behandlung entsprechender Halogenverbindungen, worin Halogen Chlor, Brom oder Jod bedeutet, mit Salzen entsprechender Mercaptane erhalten.

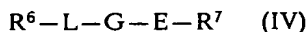
Diese Halogenverbindungen sind entweder bekannt, oder sie können ohne Schwierigkeiten nach an sich bekannten Methoden in Analogie zu bekannten Verbindungen hergestellt werden. So sind beispielsweise p-substituierte Halogenbenzolderivate durch Halogenierung der entsprechenden Benzolderivate zugänglich. 4-substituierte Cyclohexylhalogenide sind beispielsweise durch Reduktion der entsprechenden 4-substituierten Cyclohexanone zu den 4-substituierten Cyclohexanolen und nachfolgender Substitution durch Halogenid erhältlich.

Bei der Synthese der Halogenverbindungen können im Prinzip alle Methoden angewendet werden, die für die Verbindungen bekannt sind, die an Stelle des Halogens andere Substituenten tragen. Der Fachmann kann die erforderlichen Synthesvarianten nach Routinemethoden ableiten.

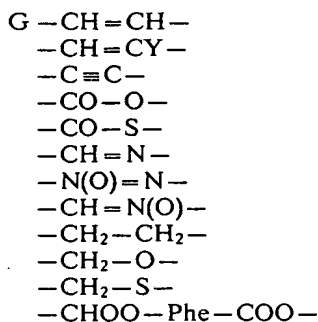
Zur Herstellung von Nitrilen der Formel I (worin  $R^1$  oder  $R^2$  CN bedeuten und/oder worin  $A^3$  und/oder  $A^4$  und/oder  $A^1$  und/oder  $A^2$  durch mindestens eine CN-Gruppe substituiert ist) können auch entsprechende Chlor- oder Bromverbindungen der Formel I mit einem Cyanid umgesetzt werden, zweckmäßig mit einem Metallcyanid wie NaCN, KCN oder  $Cu_2(CN)_2$ , z. B. in Gegenwart von Pyridin in einem inerten Lösungsmittel wie DMF oder N-Methylpyrrolidon bei Temperaturen zwischen  $20^\circ$  und  $200^\circ$ .

Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Phasen bestehen aus 2 bis 15, vorzugsweise 3 bis 12 Komponenten, darunter mindestens einer Verbindung der Formel I. Die anderen Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus den nematischen oder nematogenen Substanzen, insbesondere den bekannten Substanzen, aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexancarbonsäurephenyl- oder -cyclohexyl-ester, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylnaphthaline, 1,4-Biscyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Di-phenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether und substituierten Zimtsäuren.

Die wichtigsten als Bestandteile derartiger flüssigkristalliner Phasen in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formel IV charakterisieren.



worin L und E je ein carbo- oder heterocyclisches Ringsystem aus der aus 1,4-disubstituierten Benzol- und Cyclohexanringen, 4,4'-disubstituierten Biphenyl-, Phenylcyclohexan- und Cyclohexylcyclohexansystemen, 2,5-disubstituierten Pyrimidin- und 1,3-Dioxanringen, 2,6-disubstituierten Naphthalin, Di- und Tetrahydronaphthalin, Chinazolin und Tetrahydrochinazolin gebildeten Gruppe,



oder eine C-C-Einfachbindung,

Y Halogen, vorzugsweise Chlor, oder -CN, und

$R^6$  und  $R^7$  Alkyl, Alkoxy, Alkanoyloxy oder Alkoxy-carbonyloxy mit bis zu 18, vorzugsweise bis zu 8 Kohlenstoffatomen, oder einer dieser Reste durch CN, NC,  $NO_2$ ,  $CF_3$ , F, Cl oder Br bedeuten.

Bei den meisten dieser Verbindungen sind  $R^6$  und  $R^7$  voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist eine Alkyl- oder Alkoxygruppe ist. Auch andere Varianten der vorgesehenen Substituenten sind gebräuchlich. Viele solcher Substanzen oder auch Gemische davon sind im Handel erhältlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Phasen enthalten etwa 0,1 bis 99, vorzugsweise 10 bis 95%, einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I. Weiterhin bevorzugt sind erfindungsgemäße flüssigkristalline Phasen, enthaltend 0,1–40, vorzugsweise 0,5–30% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I.

Die Verbindungen der Formel I können auch als Komponenten smektischer oder chiral getilteter smektischer flüssigkristalliner Phasen verwendet werden. Diese Phasen sind bevorzugt chiral getiltete smektische flüssigkristalline Phasen, deren achirale Basismischung neben Verbindungen der Formel I mindestens eine andere Komponente mit negativer oder betragsmäßig kleiner positiver dielektrischen Anisotropie enthält. Diese weitere(n) Komponente(n) der achiralen Basismischung kann (können) zu 1 bis 50%, vorzugsweise 10 bis 25%, der Basismischung ausmachen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Phasen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur.

Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können.

Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben. Beispielsweise können Leitsalze, vorzugsweise Ethyl-dimethyl-dodecyl-ammonium-4-hexyloxybenzoat, Tetrabutylammonium-tetraphenylboranat oder Komplexsalze von Kronenethern (vg. z. B. I. Haller et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. Band 24, Seiten 249—258 (1973)) zur Verbesserung der Leitfähigkeit, dichroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Quest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden. Derartige Substanzen sind z. B. in den DE-OS 22 09 127, 22 40 864, 23 21 632, 23 38 281, 24 50 088, 26 37 430, 28 53 728 und 29 02 177 beschrieben.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. F. = Schmelzpunkt, K. = Klärpunkt. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent; alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. "Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt Wasser hinzu, extrahiert mit Methylenchlorid, trennt ab, trocknet die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Kristallisation und/oder Chromatographie.

#### Beispiel 1

a) 0,2 m 2-Brom-6-ethoxynaphthalin werden in 200 ml THF zu 0,22 m Magnesiumspänen getropft. Man erhitzt noch 1 Stunde am Rückfluß, kühlt auf Raumtemperatur ab und versetzt bei 15°—20° mit 0,21 m 4-Pentylacetophenon in 50 ml THF.

Man rührt noch 15 Minuten bei Raumtemperatur, hydrolysiert mit ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. und arbeitet extraktiv auf. Nach Eindampfen des Extraktes wird der Rückstand mit 150 ml 20%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt und 1 Stunde am Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird wieder extraktiv aufgearbeitet. Nach Umkristallisation aus Methanol/Ethanol erhält man 1-(4-Pentylphenyl)-1-(6-ethoxy-2-naphthyl)ethen.

b) 0,112 m 1-(4-Pentylphenyl)-1-(6-ethoxy-2-naphthyl)ethen werden in 150 ml Toluol und 100 ml Methanol bei ca. 10° mit 0,112 m  $\text{Br}_2$  versetzt. Das Reaktionsgemisch wird eingedampft und der Rückstand zusammen mit 0,4 m Kalium-tert.-butylat und 200 ml tert.-Butanol 4 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen gießt man auf Wasser, saugt das Produkt ab, und man erhält nach Reinigung durch Umkristallisation 1-(4-Pentylphenyl)-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-acetylen mit F. 110° und K. 157,3°.

Analog werden hergestellt:

- 1-(4-Methylphenyl)-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-acetylen
- 1-(4-Ethylphenyl)-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-acetylen
- 1-(4-Propylphenyl)-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-acetylen
- 1-(4-Butylphenyl)-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-acetylen
- 1-(4-Hexylphenyl)-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-acetylen
- 1-(4-Heptylphenyl)-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-acetylen
- 1-(4-Octylphenyl)-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-acetylen
- 1-(4-Methoxyphenyl)-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-acetylen
- 1-(4-Ethoxyphenyl)-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-acetylen
- 1-(4-Propoxyphenyl)-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-acetylen
- 1-(4-Butoxyphenyl)-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-acetylen
- 1-(4-Pentyloxyphenyl)-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-acetylen
- 1-(4-Hexyloxyphenyl)-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-acetylen
- 1-(4-Heptylphenyl)-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-acetylen
- 1-(4-Methylphenyl)-2-(6-methoxy-2-naphthyl)-acetylen
- 1-(4-Ethylphenyl)-2-(6-methoxy-2-naphthyl)-acetylen
- 1-(4-Propylphenyl)-2-(6-methoxy-2-naphthyl)-acetylen
- 1-(4-Butylphenyl)-2-(6-methoxy-2-naphthyl)-acetylen
- 1-(4-Pentylphenyl)-2-(6-methoxy-2-naphthyl)-acetylen
- 1-(4-Hexylphenyl)-2-(6-methoxy-2-naphthyl)-acetylen
- 1-(4-Heptylphenyl)-2-(6-methoxy-2-naphthyl)-acetylen
- 1-(4-Octylphenyl)-2-(6-methoxy-2-naphthyl)-acetylen
- 1-(4-Methoxyphenyl)-2-(6-methoxy-2-naphthyl)-acetylen
- 1-(4-Ethoxyphenyl)-2-(6-methoxy-2-naphthyl)-acetylen
- 1-(4-Propoxyphenyl)-2-(6-methoxy-2-naphthyl)-acetylen
- 1-(4-Butoxyphenyl)-2-(6-methoxy-2-naphthyl)-acetylen
- 1-(4-Pentyloxyphenyl)-2-(6-methoxy-2-naphthyl)-acetylen
- 1-(4-Hexyloxyphenyl)-2-(6-methoxy-2-naphthyl)-acetylen
- 1-(4-Heptylphenyl)-2-(6-methoxy-2-naphthyl)-acetylen
- 1-(4-Methylphenyl)-2-(6-propoxy-2-naphthyl)-acetylen
- 1-(4-Ethylphenyl)-2-(6-propoxy-2-naphthyl)-acetylen
- 1-(4-Propylphenyl)-2-(6-propoxy-2-naphthyl)-acetylen
- 1-(4-Butylphenyl)-2-(6-propoxy-2-naphthyl)-acetylen



1-(4-Pentylphenyl)-2-(6-propoxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Hexylphenyl)-2-(6-propoxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Heptylphenyl)-2-(6-propoxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Octylphenyl)-2-(6-propoxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Methoxyphenyl)-2-(6-propoxy-2-naphthyl)-acetylen	5
1-(4-Ethoxyphenyl)-2-(6-propoxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Propoxyphenyl)-2-(6-propoxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Butoxyphenyl)-2-(6-propoxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Pentyloxyphenyl)-2-(6-propoxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Hexyloxyphenyl)-2-(6-propoxy-2-naphthyl)-acetylen	10
1-(4-Heptylphenyl)-2-(6-propoxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Methylphenyl)-2-(6-butoxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Ethylphenyl)-2-(6-butoxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Propylphenyl)-2-(6-butoxy-2-naphthyl)-acetylen	15
1-(4-Butylphenyl)-2-(6-butoxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Pentylphenyl)-2-(6-butoxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Hexylphenyl)-2-(6-butoxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Heptylphenyl)-2-(6-butoxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Octylphenyl)-2-(6-butoxy-2-naphthyl)-acetylen	20
1-(4-Methoxyphenyl)-2-(6-butoxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Ethoxyphenyl)-2-(6-butoxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Propoxyphenyl)-2-(6-butoxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Butoxyphenyl)-2-(6-butoxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Pentyloxyphenyl)-2-(6-butoxy-2-naphthyl)-acetylen	25
1-(4-Hexyloxyphenyl)-2-(6-butoxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Heptylphenyl)-2-(6-butoxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Methylphenyl)-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Ethylphenyl)-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-acetylen	30
1-(4-Propylphenyl)-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Butylphenyl)-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Pentylphenyl)-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Hexylphenyl)-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Heptylphenyl)-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-acetylen	35
1-(4-Octylphenyl)-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Methoxyphenyl)-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Ethoxyphenyl)-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Propoxyphenyl)-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Butoxyphenyl)-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-acetylen	40
1-(4-Pentyloxyphenyl)-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Hexyloxyphenyl)-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Heptylphenyl)-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Methylphenyl)-2-(6-hexyloxy-2-naphthyl)-acetylen	45
1-(4-Ethylphenyl)-2-(6-hexyloxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Propylphenyl)-2-(6-hexyloxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Butylphenyl)-2-(6-hexyloxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Pentylphenyl)-2-(6-hexyloxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Hexylphenyl)-2-(6-hexyloxy-2-naphthyl)-acetylen	50
1-(4-Heptylphenyl)-2-(6-hexyloxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Octylphenyl)-2-(6-hexyloxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Methoxyphenyl)-2-(6-hexyloxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Ethoxyphenyl)-2-(6-hexyloxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Propoxyphenyl)-2-(6-hexyloxy-2-naphthyl)-acetylen	55
1-(4-Butoxyphenyl)-2-(6-hexyloxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Pentyloxyphenyl)-2-(6-hexyloxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Hexyloxyphenyl)-2-(6-hexyloxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Heptyloxyphenyl)-2-(6-hexyloxy-2-naphthyl)-acetylen	60
1-(4-Methylphenyl)-2-(6-heptyloxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Ethylphenyl)-2-(6-heptyloxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Propylphenyl)-2-(6-heptyloxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Butylphenyl)-2-(6-heptyloxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Pentylphenyl)-2-(6-heptyloxy-2-naphthyl)-acetylen	65
1-(4-Hexylphenyl)-2-(6-heptyloxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Heptylphenyl)-2-(6-heptyloxy-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4-Octylphenyl)-2-(6-heptyloxy-2-naphthyl)-acetylen	

1-(4-Methoxyphenyl)-2-(6-heptyloxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Ethoxyphenyl)-2-(6-heptyloxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Propoxyphenyl)-2-(6-heptyloxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Butoxyphenyl)-2-(6-heptyloxy-2-naphthyl)-acetylen  
 5 1-(4-Pentyloxyphenyl)-2-(6-heptyloxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Hexyloxyphenyl)-2-(6-heptyloxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Heptylphenyl)-2-(6-heptyloxy-2-naphthyl)-acetylen

1-(4-Methylphenyl)-2-(6-ethyl-2-naphthyl)-acetylen  
 10 1-(4-Ethylphenyl)-2-(6-ethyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Propylphenyl)-2-(6-ethyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Butylphenyl)-2-(6-ethyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Pentylphenyl)-2-(6-ethyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Hexylphenyl)-2-(6-ethyl-2-naphthyl)-acetylen  
 15 1-(4-Heptylphenyl)-2-(6-ethyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Octylphenyl)-2-(6-ethyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Methoxyphenyl)-2-(6-ethyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Ethoxyphenyl)-2-(6-ethyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Propoxyphenyl)-2-(6-ethyl-2-naphthyl)-acetylen  
 20 1-(4-Butoxyphenyl)-2-(6-ethyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Pentyloxyphenyl)-2-(6-ethyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Hexyloxyphenyl)-2-(6-ethyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Heptylphenyl)-2-(6-ethyl-2-naphthyl)-acetylen

25 1-(4-Methylphenyl)-2-(6-propyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Ethylphenyl)-2-(6-propyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Propylphenyl)-2-(6-propyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Butylphenyl)-2-(6-propyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Pentylphenyl)-2-(6-propyl-2-naphthyl)-acetylen  
 30 1-(4-Hexylphenyl)-2-(6-propyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Heptylphenyl)-2-(6-propyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Octylphenyl)-2-(6-propyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Methoxyphenyl)-2-(6-propyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Ethoxyphenyl)-2-(6-propyl-2-naphthyl)-acetylen  
 35 1-(4-Propoxyphenyl)-2-(6-propyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Butoxyphenyl)-2-(6-propyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Pentyloxyphenyl)-2-(6-propyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Hexyloxyphenyl)-2-(6-propyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Heptylphenyl)-2-(6-propyl-2-naphthyl)-acetylen

40 1-(4-Methylphenyl)-2-(6-butyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Ethylphenyl)-2-(6-butyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Propylphenyl)-2-(6-butyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Butylphenyl)-2-(6-butyl-2-naphthyl)-acetylen  
 45 1-(4-Pentylphenyl)-2-(6-butyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Hexylphenyl)-2-(6-butyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Heptylphenyl)-2-(6-butyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Octylphenyl)-2-(6-butyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Methoxyphenyl)-2-(6-butyl-2-naphthyl)-acetylen  
 50 1-(4-Ethoxyphenyl)-2-(6-butyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Propoxyphenyl)-2-(6-butyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Butoxyphenyl)-2-(6-butyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Pentyloxyphenyl)-2-(6-butyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Hexyloxyphenyl)-2-(6-butyl-2-naphthyl)-acetylen  
 55 1-(4-Heptylphenyl)-2-(6-butyl-2-naphthyl)-acetylen

1-(4-Methylphenyl)-2-(6-pentyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Ethylphenyl)-2-(6-pentyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Propylphenyl)-2-(6-pentyl-2-naphthyl)-acetylen  
 60 1-(4-Butylphenyl)-2-(6-pentyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Pentylphenyl)-2-(6-pentyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Hexylphenyl)-2-(6-pentyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Heptylphenyl)-2-(6-pentyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Octylphenyl)-2-(6-pentyl-2-naphthyl)-acetylen  
 65 1-(4-Methoxyphenyl)-2-(6-pentyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Ethoxyphenyl)-2-(6-pentyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Propoxyphenyl)-2-(6-pentyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Butoxyphenyl)-2-(6-pentyl-2-naphthyl)-acetylen

1-(4-Pentyloxyphenyl)-2-(6-pentyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Hexyloxyphenyl)-2-(6-pentyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4-Heptylphenyl)-2-(6-pentyl-2-naphthyl)-acetylen

1-(4-Methylphenyl)-2-(6-hexyl-2-naphthyl)-acetylen

5

1-(4-Ethylphenyl)-2-(6-hexyl-2-naphthyl)-acetylen

1-(4-Propylphenyl)-2-(6-hexyl-2-naphthyl)-acetylen

1-(4-Butylphenyl)-2-(6-hexyl-2-naphthyl)-acetylen

1-(4-Hexylphenyl)-2-(6-hexyl-2-naphthyl)-acetylen

1-(4-Heptylphenyl)-2-(6-hexyl-2-naphthyl)-acetylen

10

1-(4-Octylphenyl)-2-(6-hexyl-2-naphthyl)-acetylen

1-(4-Methoxyphenyl)-2-(6-hexyl-2-naphthyl)-acetylen

1-(4-Ethoxyphenyl)-2-(6-hexyl-2-naphthyl)-acetylen

1-(4-Propoxyphenyl)-2-(6-hexyl-2-naphthyl)-acetylen

1-(4-Butoxyphenyl)-2-(6-hexyl-2-naphthyl)-acetylen

15

1-(4-Pentyloxyphenyl)-2-(6-hexyl-2-naphthyl)-acetylen

1-(4-Hexyloxyphenyl)-2-(6-hexyl-2-naphthyl)-acetylen

1-(4-Heptylphenyl)-2-(6-hexyl-2-naphthyl)-acetylen

1-(4-Methylphenyl)-2-(6-heptyl-2-naphthyl)-acetylen

20

1-(4-Ethylphenyl)-2-(6-heptyl-2-naphthyl)-acetylen

1-(4-Propylphenyl)-2-(6-heptyl-2-naphthyl)-acetylen

1-(4-Butylphenyl)-2-(6-heptyl-2-naphthyl)-acetylen

1-(4-Pentylphenyl)-2-(6-heptyl-2-naphthyl)-acetylen

1-(4-Hexylphenyl)-2-(6-heptyl-2-naphthyl)-acetylen

25

1-(4-Heptylphenyl)-2-(6-heptyl-2-naphthyl)-acetylen

1-(4-Octylphenyl)-2-(6-heptyl-2-naphthyl)-acetylen

1-(4-Methoxyphenyl)-2-(6-heptyl-2-naphthyl)-acetylen

1-(4-Ethoxyphenyl)-2-(6-heptyl-2-naphthyl)-acetylen

1-(4-Propoxyphenyl)-2-(6-heptyl-2-naphthyl)-acetylen

30

1-(4-Butoxyphenyl)-2-(6-heptyl-2-naphthyl)-acetylen

1-(4-Pentyloxyphenyl)-2-(6-heptyl-2-naphthyl)-acetylen

1-(4-Hexyloxyphenyl)-2-(6-heptyl-2-naphthyl)-acetylen

1-(4-Heptylphenyl)-2-(6-heptyl-2-naphthyl)-acetylen

35

1-(4'-Methylbiphenyl-4-yl)-2-(6-methoxy-2-naphthyl)-acetylen

1-(4'-Ethylbiphenyl-4-yl)-2-(6-methoxy-2-naphthyl)-acetylen

1-(4'-Propylbiphenyl-4-yl)-2-(6-methoxy-2-naphthyl)-acetylen

1-(4'-Butylbiphenyl-4-yl)-2-(6-methoxy-2-naphthyl)-acetylen

1-(4'-Pentylbiphenyl-4-yl)-2-(6-methoxy-2-naphthyl)-acetylen

40

1-(4'-Hexylbiphenyl-4-yl)-2-(6-methoxy-2-naphthyl)-acetylen

1-(4'-Heptylbiphenyl-4-yl)-2-(6-methoxy-2-naphthyl)-acetylen

1-(4'-Octylbiphenyl-4-yl)-2-(6-methoxy-2-naphthyl)-acetylen

1-(4'-Methoxybiphenyl-4-yl)-2-(6-methoxy-2-naphthyl)-acetylen

1-(4'-Ethoxybiphenyl-4-yl)-2-(6-methoxy-2-naphthyl)-acetylen

45

1-(4'-Propoxybiphenyl-4-yl)-2-(6-methoxy-2-naphthyl)-acetylen

1-(4'-Butoxybiphenyl-4-yl)-2-(6-methoxy-2-naphthyl)-acetylen

1-(4'-Pentyloxybiphenyl-4-yl)-2-(6-methoxy-2-naphthyl)-acetylen

1-(4'-Hexyloxybiphenyl-4-yl)-2-(6-methoxy-2-naphthyl)-acetylen

1-(4'-Heptylbiphenyl-4-yl)-2-(6-methoxy-2-naphthyl)-acetylen

50

1-(4'-Methylbiphenyl-4-yl)-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-acetylen

1-(4'-Ethylbiphenyl-4-yl)-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-acetylen

1-(4'-Propylbiphenyl-4-yl)-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-acetylen

1-(4'-Butylbiphenyl-4-yl)-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-acetylen

55

1-(4'-Pentylbiphenyl-4-yl)-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-acetylen

1-(4'-Hexylbiphenyl-4-yl)-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-acetylen

1-(4'-Heptylbiphenyl-4-yl)-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-acetylen

1-(4'-Octylbiphenyl-4-yl)-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-acetylen

1-(4'-Methoxybiphenyl-4-yl)-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-acetylen

60

1-(4'-Ethoxybiphenyl-4-yl)-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-acetylen

1-(4'-Propoxybiphenyl-4-yl)-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-acetylen

1-(4'-Butoxybiphenyl-4-yl)-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-acetylen

1-(4'-Pentyloxybiphenyl-4-yl)-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-acetylen

1-(4'-Hexyloxybiphenyl-4-yl)-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-acetylen

65

1-(4'-Heptylbiphenyl-4-yl)-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-acetylen

1-(4'-Methylbiphenyl-4-yl)-2-(6-propoxy-2-naphthyl)-acetylen

- 1-(4'-Ethylbiphenyl-4-yl)-2-(6-propoxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Propylbiphenyl-4-yl)-2-(6-propoxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Butylbiphenyl-4-yl)-2-(6-propoxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Pentylbiphenyl-4-yl)-2-(6-propoxy-2-naphthyl)-acetylen  
 5 1-(4'-Hexylbiphenyl-4-yl)-2-(6-propoxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Heptylbiphenyl-4-yl)-2-(6-propoxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Octylbiphenyl-4-yl)-2-(6-propoxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Methoxybiphenyl-4-yl)-2-(6-propoxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Ethoxybiphenyl-4-yl)-2-(6-propoxy-2-naphthyl)-acetylen  
 10 1-(4'-Propoxybiphenyl-4-yl)-2-(6-propoxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Butoxybiphenyl-4-yl)-2-(6-propoxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Pentyloxybiphenyl-4-yl)-2-(6-propoxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Hexyloxybiphenyl-4-yl)-2-(6-propoxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Heptyloxybiphenyl-4-yl)-2-(6-propoxy-2-naphthyl)-acetylen  
 15 1-(4'-Methylbiphenyl-4-yl)-2-(6-butoxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Ethylbiphenyl-4-yl)-2-(6-butoxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Propylbiphenyl-4-yl)-2-(6-butoxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Butylbiphenyl-4-yl)-2-(6-butoxy-2-naphthyl)-acetylen  
 20 1-(4'-Pentylbiphenyl-4-yl)-2-(6-butoxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Hexylbiphenyl-4-yl)-2-(6-butoxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Heptylbiphenyl-4-yl)-2-(6-butoxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Octylbiphenyl-4-yl)-2-(6-butoxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Methoxybiphenyl-4-yl)-2-(6-butoxy-2-naphthyl)-acetylen  
 25 1-(4'-Ethoxybiphenyl-4-yl)-2-(6-butoxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Propoxybiphenyl-4-yl)-2-(6-butoxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Butoxybiphenyl-4-yl)-2-(6-butoxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Pentyloxybiphenyl-4-yl)-2-(6-butoxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Hexyloxybiphenyl-4-yl)-2-(6-butoxynaphthyl-2-yl)-acetylen  
 30 1-(4'-Heptylbiphenyl-4-yl)-2-(6-butoxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Methylbiphenyl-4-yl)-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Ethylbiphenyl-4-yl)-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Propylbiphenyl-4-yl)-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-acetylen  
 35 1-(4'-Butylbiphenyl-4-yl)-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Pentylbiphenyl-4-yl)-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Hexylbiphenyl-4-yl)-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Heptylbiphenyl-4-yl)-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Octylbiphenyl-4-yl)-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-acetylen  
 40 1-(4'-Methoxybiphenyl-4-yl)-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Ethoxybiphenyl-4-yl)-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Propoxybiphenyl-4-yl)-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Butoxybiphenyl-4-yl)-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Pentyloxybiphenyl-4-yl)-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-acetylen  
 45 1-(4'-Hexyloxybiphenyl-4-yl)-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Heptyloxybiphenyl-4-yl)-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Methylbiphenyl-4-yl)-2-(6-propyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Ethylbiphenyl-4-yl)-2-(6-propyl-2-naphthyl)-acetylen  
 50 1-(4'-Propylbiphenyl-4-yl)-2-(6-propyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Butylbiphenyl-4-yl)-2-(6-propyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Pentylbiphenyl-4-yl)-2-(6-propyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Hexylbiphenyl-4-yl)-2-(6-propyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Heptylbiphenyl-4-yl)-2-(6-propyl-2-naphthyl)-acetylen  
 55 1-(4'-Octylbiphenyl-4-yl)-2-(6-propyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Methoxybiphenyl-4-yl)-2-(6-propyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Ethoxybiphenyl-4-yl)-2-(6-propyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Propoxybiphenyl-4-yl)-2-(6-propyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Butoxybiphenyl-4-yl)-2-(6-propyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Pentyloxybiphenyl-4-yl)-2-(6-propyl-2-naphthyl)-acetylen  
 60 1-(4'-Hexyloxybiphenyl-4-yl)-2-(6-propyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Heptylbiphenyl-4-yl)-2-(6-propyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Methylbiphenyl-4-yl)-2-(6-pentyl-2-naphthyl)-acetylen  
 65 1-(4'-Ethylbiphenyl-4-yl)-2-(6-pentyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Propylbiphenyl-4-yl)-2-(6-pentyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Butylbiphenyl-4-yl)-2-(6-pentyl-2-naphthyl)-acetylen  
 1-(4'-Pentylbiphenyl-4-yl)-2-(6-pentyl-2-naphthyl)-acetylen

1-(4'-Hexylbiphenyl-4-yl)-2-(6-pentyl-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4'-Heptylbiphenyl-4-yl)-2-(6-pentyl-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4'-Octylbiphenyl-4-yl)-2-(6-pentyl-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4'-Methoxybiphenyl-4-yl)-2-(6-pentyl-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4'-Ethoxybiphenyl-4-yl)-2-(6-pentyl-2-naphthyl)-acetylen	5
1-(4'-Propoxybiphenyl-4-yl)-2-(6-pentyl-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4'-Butoxybiphenyl-4-yl)-2-(6-pentyl-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4'-Pentyloxybiphenyl-4-yl)-2-(6-pentyl-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4'-Hexyloxybiphenyl-4-yl)-2-(6-pentyl-2-naphthyl)-acetylen	
1-(4'-Heptyloxybiphenyl-4-yl)-2-(6-pentyl-2-naphthyl)-acetylen	10
1-[4-(trans-4-Methylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-methoxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-methoxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Propylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-methoxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Butylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-methoxy-2-naphthyl)acetylen	15
1-[4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-methoxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-methoxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-methoxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Octylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-methoxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Nonylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-methoxy-2-naphthyl)acetylen	20
1-[4-(trans-4-Methylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Propylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Butylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)acetylen	25
1-[4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Octylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Nonylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)acetylen	30
1-[4-(trans-4-Methylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-propoxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-propoxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Propylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-propoxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Butylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-propoxy-2-naphthyl)acetylen	35
1-[4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-propoxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-propoxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-propoxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Octylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-propoxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Nonylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-propoxy-2-naphthyl)acetylen	40
1-[4-(trans-4-Methylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-butoxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-butoxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Propylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-butoxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Butylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-butoxy-2-naphthyl)acetylen	45
1-[4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-butoxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-butoxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-butoxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Octylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-butoxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Nonylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-butoxy-2-naphthyl)acetylen	50
1-[4-(trans-4-Methylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Propylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Butylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)acetylen	55
1-[4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Octylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Nonylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)acetylen	60
1-[4-(trans-4-Methylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-hexyloxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-hexyloxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Propylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-hexyloxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Butylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-hexyloxy-2-naphthyl)acetylen	65
1-[4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-hexyloxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-hexyloxy-2-naphthyl)acetylen	
1-[4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-hexyloxy-2-naphthyl)acetylen	

- [illegible]

1-[4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-heptyl-2-naphthyl)acetylen  
 1-[4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-heptyl-2-naphthyl)acetylen  
 1-[4-(trans-4-Octylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-heptyl-2-naphthyl)acetylen  
 1-[4-(trans-4-Nonylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-heptyl-2-naphthyl)acetylen

5

1-[4-(trans-4-Methylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-octyl-2-naphthyl)acetylen  
 1-[4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-octyl-2-naphthyl)acetylen  
 1-[4-(trans-4-Propylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-octyl-2-naphthyl)acetylen  
 1-[4-(trans-4-Butylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-octyl-2-naphthyl)acetylen  
 1-[4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-octyl-2-naphthyl)acetylen  
 1-[4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-octyl-2-naphthyl)acetylen  
 1-[4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-octyl-2-naphthyl)acetylen  
 1-[4-(trans-4-Octylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-octyl-2-naphthyl)acetylen  
 1-[4-(trans-4-Nonylcyclohexyl)phenyl]-2-(6-octyl-2-naphthyl)acetylen

10

z Die folgenden Beispiele betreffen erfindungsgemäße flüssigkristalline Phase.

15

#### Beispiel A

Eine flüssigkristalline Phase, bestehend aus

20

14% r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-1-propyl-cyclohexan,  
 20% 1-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-(4'-ethyl-2'-fluor-biphenyl-4-yl)ethan,  
 19% 1-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-(4'-pentyl-2'-fluor-biphenyl-4-yl)ethan,  
 17% 1-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-(4'-ethyl-2'-fluor-biphenyl-4-yl)ethan,  
 4% 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2'-fluor-4'-trans-4-propylcyclohexyl-biphenyl,  
 5% 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2'-fluor-4'-trans-4-pentylcyclohexyl-biphenyl,  
 7% 4-Butyl-4'-ethoxytolan,  
 7% 4-Pentyl-4'-methoxy-tolan  
 und  
 7% 1-(4-Pentylphenyl)-2-(6-ethoxy-2-naphthyl)acetylen

25

30

hat einen Klärpunkt von 101° und ein  $\Delta n$  von +0,1675.

#### Patentansprüche

35

##### 1. Naphthylacetylene der Formel I



worin

40

$R^1$  und  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander eine Alkylgruppe oder Polyfluoralkylgruppe mit bis zu 15 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen bzw.  $CF_2$ -Gruppen durch  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-O-COO-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-C \equiv C-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-CHHalogen$  und  $-CHCN-$  ersetzt sein können, wobei zwei Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind, einer der Reste  $R^1$  und  $R^2$  auch H, Halogen, CN oder NCS,

45

$A^1$  und  $A^4$  jeweils unabhängig voneinander einen

a) 2,6-Naphthylenrest,

b) 1,2,3,4-Tetrahydro-2,6-naphthylenrest,

c) 1,4-Phenylene, worin auch eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

d) 1,4-Cyclohexylene, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $-O-$  und/oder  $-S-$  ersetzt sein können,

50

e) Rest aus der Gruppe 1,4-Cyclohexenylene, 1,4-Cyclohexadienylene, 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylene, wobei diese Reste a)–e) ein- oder mehrfach durch Halogen, Cyan und/oder  $CH_3$  substituiert sein können,

$Z^1$  und  $Z^2$  jeweils unabhängig voneinander  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CH_2O-$ ,  $-OCH_2-$ ,  $-CH_2CH_2-$ ,  $-C \equiv C-$  oder eine Einfachbindung

55

$m$  und  $n$  jeweils unabhängig voneinander 0 oder 1,

und

$A^2$  und  $A^3$  jeweils unabhängig voneinander einen

a) 2,6-Naphthylenrest,

b) 1,2,3,4-Tetrahydro-2,6-naphthylenrest,

60

c) 1,4-Phenylene, worin auch eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

d) 1,4-Cyclohexylene,

e) Rest aus der Gruppe 1,4-Cyclohexenylene, 1,4-Cyclohexadienylene, 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylene,

wobei diese Reste a)–e) ein- oder mehrfach durch Halogen, Cyan und/oder  $CH_3$  substituiert sein können, mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$  oder  $A^4$  2,6-Naphthylen oder 1,2,3,4-Tetrahydro-2,6-naphthylen bedeutet.

65

2. Verwendung der Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1 als Komponenten flüssigkristalliner Phasen.

3. Flüssigkristalline Phase mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine Verbindung der Formel I enthält.
4. Flüssigkristallanzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es eine flüssigkristalline Phase nach Anspruch 3 enthält.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65